

Rec'd PCT/PTC 23 MAR 2005
PCT/JP 2004/010478

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26.07.2004

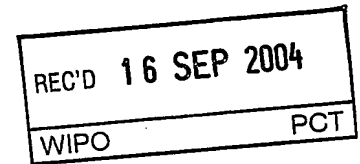
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月 6日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-206262
[ST. 10/C]: [JP 2003-206262]

出 願 人
Applicant(s): 核燃料サイクル開発機構

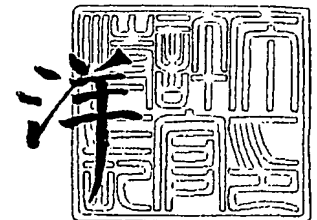


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出証番号 出証特2004-3078733

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX3031

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21C 19/42

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 3 3 核燃料サイクル開発機構東海事業所内

【氏名】 小泉 健治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 3 3 核燃料サイクル開発機構東海事業所内

【氏名】 岡村 信生

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 3 3 核燃料サイクル開発機構東海事業所内

【氏名】 鷲谷 忠博

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県那珂郡東海村大字村松 4 番地 3 3 核燃料サイクル開発機構東海事業所内

【氏名】 青瀬 晋一

【特許出願人】

【識別番号】 000224754

【氏名又は名称】 核燃料サイクル開発機構

【代理人】

【識別番号】 100078961

【弁理士】

【氏名又は名称】 茂見 穰

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013457

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化物電解法用の電解装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解槽内に、形状及び配置の異なる複数種類の陽極と、共用の陰極とを設置し、陽極の 1 種と陰極の組み合わせを主電解として用い、陽極の残りの 1 種以上と陰極の組み合わせを補助電解として用いることを特徴とする酸化物電解法用の電解装置。

【請求項 2】 形状管理による臨界管理方式を考慮した金属材料からなる円環状電解槽と、該電解槽内の被処理物を加熱するための高周波誘導コイルと、形成された円環状空間の底部に設置した円環状陽極と、円環状空間に縦方向に装入した棒状陽極及び棒状陰極を具備し、棒状陽極と棒状陰極との組み合わせからなる並列配置電極と、円環状陽極と棒状陰極との組み合わせからなる上下配置電極のうちの、一方を主電解として用い、他方を補助電解として用いることを特徴とする酸化物電解法用の電解装置。

【請求項 3】 棒状陰極が回転自在に支承され、回転駆動機構が付設されている請求項 2 記載の酸化物電解法用の電解装置。

【請求項 4】 請求項 2 又は 3 記載の電解装置を使用し、円環状電解槽内の被処理物が使用済核燃料を含む熔融塩であり、使用済核燃料中に含まれる酸化ウランを陽極酸化により熔融塩中に溶解させると同時に陰極還元により陰極表面上に析出させて回収する同時電解工程では、上下配置電極を主電解に用いて酸化ウランを電解溶解／電析し、並列配置電極を補助電解に用いて酸化ウランの偏析を抑制し、ウラン及びプルトニウムの酸化物を混合状態で析出させて回収する MOX 回収工程では、並列配置電極を主電解に用いて MOX 電析し、上下配置電極を補助電解に用いて陰極から脱落した電析物を電解溶解させることを特徴とする酸化物電解法による使用済核燃料の再処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複数種類の陽極と共用の陰極を設置し、陽極の 1 種と陰極の組み合

わせを主電解、陽極の残りの1種以上と陰極の組み合わせを補助電解として用いることで電析物管理を効率的に実施できるようにした酸化物電解法用の電解装置に関するものである。この技術は、使用済核燃料に関する熔融塩電解技術を用いた乾式再処理法のうち、酸化物電解法における電解システムに有用である。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献1】

特開 2001-141879 公報

【0003】

原子炉での使用済核燃料をリサイクルするための再処理技術として、高い経済性が期待されている熔融塩電解技術を利用してウランやプルトニウムを回収し、リサイクル全体の経済性の向上を図るシステムの研究が進められている。電解技術には酸化物電解法と金属電解法があるが、回収するウランやプルトニウムの化学形態が酸化物の場合は酸化物電解法が用いられる。

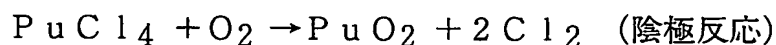
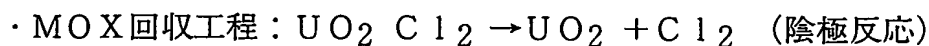
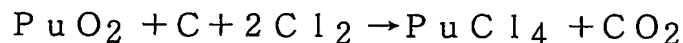
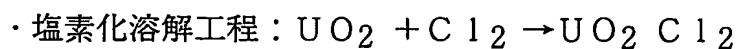
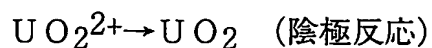
【0004】

酸化物電解法は、同時電解工程、塩素化溶解工程、MOX回収工程を経ることによってウラン及びプルトニウムの酸化物を回収する方法である。まず、使用済核燃料を、陽極を兼用した坩堝の下部に装荷した後、上部に設置した陰極との間で電解を行なう。この操作により、使用済核燃料中に大量に含まれる酸化ウランを、陽極酸化により熔融塩中に溶解させると同時に、陰極還元により陰極表面上に析出させて回収する（同時電解工程）。その後、電解操作を停止し、塩素ガスを熔融塩中に吹き込んで塩化物とすることにより、使用済核燃料中に残る酸化ウラン及び酸化プルトニウム、並びにその他元素を熔融塩中に溶解させる（塩素化溶解工程）。熔融塩中に全ての使用済核燃料を溶解させた後、坩堝を兼用する陽極と上部に設置した陰極との間で電解を行い、陰極表面上にウラン及びプルトニウムの酸化物を混合状態で析出させて回収する（MOX回収工程）。

【0005】

各主要工程における反応を以下に示す。

・同時電解工程 : $\text{UO}_2 \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$ (陽極反応)



【0006】

このように、従来技術では被処理物を収容している坩堝が陽極を兼ね、その熔融塩中に陰極を装入し、陽極（坩堝）と陰極の間で電解を行うような構成が採られている。あるいは、坩堝の中に陽極と陰極を装入し、それらの間で電解を行う構成もある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし上記のような従来技術には、次のような解決すべき課題があった。坩堝が陽極を兼ねている場合、同時電解工程以外の工程においては、陰極と陽極間距離は均一に保持されることから電流密度は均一となり、電析物の偏りは生じ難いが、同時電解工程においては坩堝下部に装荷した使用済核燃料表面が陽極となるため電極間距離が均一とならない。このため、陰極表面上の電流密度分布に偏りが生じ、これにより電析物の偏りが生じる。また、陰極下端部と使用済核燃料表面部との距離が短くなることにより、陰極下端部の電流密度が上昇し、陰極下端部へ電析物が集中するため、十分な攪拌が行われないうときにはバルク領域のイオンが不足して処理速度が低下する。

【0008】

また、塩素ガスを使用する高腐食性環境のため、陽極を兼ねた坩堝材料としては耐食性の優れたパイログラファイトを黒鉛生地上にコーティング（蒸着）したものを使用しているが、塩素ガスに加えて高温の熔融塩という使用条件の影響もあり、使用時間は約1000時間程度となる。このため、坩堝交換を頻繁に行なう必要があり、処理速度の低下に繋がっている。

【0009】

更に、処理速度を向上させるための方策として電解装置の大型化が考えられる

が、パイログラファイト製坩堝は、製作方法の関係上、大型化が困難である。

【0010】

坩堝の中に陽極と陰極を装入する構成の場合も、電極間距離が均一とならないため、陰極表面上の電流密度分布に偏りが生じ、これにより電析物の偏りが生じる。

【0011】

酸化物形態で析出する酸化ウラン及び酸化プルトニウムの電極表面との結合力はメッキ等の金属状態での結合力と比べて低い。そのため従来技術では、いずれにしても、一箇所に電析物が集中した場合、熔融塩中に吹き込む各種プロセスガスによる攪拌効果により、電解操作中に電析物が陰極表面から脱落する可能性が高くなる。

【0012】

また、臨界防止の観点上、単純に電解装置を大型化することでは対応が困難である。

【0013】

本発明の目的は、電析物の偏りを防止できる酸化物電解用の電解装置を提供することである。本発明の他の目的は、処理速度の向上及び坩堝耐久性の向上を図り、商業規模で乾式再処理法による使用済核燃料リサイクルを実施できる電解装置を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電解槽内に、形状及び配置の異なる複数種類の陽極と、共用の陰極とを設置し、陽極の1種と陰極の組み合わせを主電解として用い、陽極の残りの1種以上と陰極の組み合わせを補助電解として用いることを特徴とする酸化物電解法用の電解装置である。

【0015】

また本発明は、形状管理による臨界管理方式を考慮した金属材料からなる円環状電解槽と、該電解槽内の被処理物を加熱するための高周波誘導コイルと、形成された円環状空間の底部に設置した円環状陽極と、円環状空間に縦方向に装入し

た棒状陽極及び棒状陰極を具備し、棒状陽極と棒状陰極との組み合わせからなる並列配置電極と、円環状陽極と棒状陰極との組み合わせからなる上下配置電極のうちの、一方を主電解として用い、他方を補助電解として用いることを特徴とする酸化物電解法用の電解装置である。

【0016】

並列配置電極の典型的な例は、陽極と陰極を交互に配置する交互配置電極である。これらにおいて、棒状陰極が回転自在に支承され、回転駆動機構が付設されていて、電解操作中、連続して回転する構成が好ましい。

【0017】

更に本発明は、このような電解装置を使用し、円環状電解槽内の被処理物が使用済核燃料を含む熔融塩であり、使用済核燃料中に含まれる酸化ウランを陽極酸化により熔融塩中に溶解させると同時に陰極還元により陰極表面上に析出させて回収する同時電解工程では、上下配置電極を主電解に用いて酸化ウランを電解溶解／電析し、並列配置電極を補助電解に用いて酸化ウランの偏析を抑制し、ウラン及びプルトニウムの酸化物を混合状態で析出させて回収するMOX回収工程では、並列配置電極を主電解に用いてMOX電析し、上下配置電極を補助電解に用いて陰極から脱落した電析物を電解溶解させることを特徴とする酸化物電解法による使用済核燃料の再処理方法である。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明に係る酸化物電解法用の電解装置の概念を図1に示す。電解槽10の内部に、共用の陰極12と、形状及び配置の異なる2種類の陽極（ここでは陰極12の下方に設けた第1の陽極14と、陰極12と並べて設けた第2の陽極16）を設置し、陰極12と第1の陽極14との間に第1の電解制御部18を接続すると共に陰極12と第2の陽極16との間に第2の電解制御部20を接続する構成である。陰極及び各陽極は1個でもよいし複数個でもよい。そして、陰極と一方の陽極の組み合わせを主電解として用い、陰極と他方の陽極の組み合わせを補助電解として用いて、電解槽内の被処理物22の電解処理を行う。本電解と補助電解は、電解工程ごとに使い分けることができる。

【0019】

例えば、同時電解工程では、上下配置電極（陰極12と第1の陽極14との組み合わせ）を本電解として使用し、並列配置電極（陰極12と第2の陽極16との組み合わせ）を補助電解として使用する。MOX回収工程では、逆に、並列配置電極を本電解として使用し、上下配置電極を補助電解として使用する。

【0020】

【実施例】

図2は、本発明に係る酸化物電解法用の電解装置の一実施例を示す断面図であり、Aは横断面、Bは縦断面である。また図3は、その電極配置状態を示す説明図である。これは、熔融塩電解技術を利用して使用済核燃料を乾式再処理してウランやプルトニウムを回収するための酸化物電解法用の電解装置である。

【0021】

この実施例では、形状管理による臨界管理方式を考慮して円環状電解槽を採用している。円環状電解槽30は、同心状に位置する外側坩堝32と内側坩堝33からなり、それらによって形成された円環状空間内に被処理物（使用済燃料を含む熔融塩）34が収容され、円環状電解槽30の外側には被処理物を加熱するための高周波誘導コイル36が設置されている。外側坩堝32及び内側坩堝33には、内部に冷却媒体流路38が設けられ、冷却媒体出入口39を通して冷却媒体を流通させて外側及び内側の坩堝を強制冷却するように構成されている。

【0022】

臨界計算の結果、保守上の観点から評価した場合の被処理物の入る円環状空間の厚みは約16cm程度となる。また、1基で50tHM/y程度の処理能力を賄うためには、熔融塩深さは1m以上必要となる。従って、この電解装置の成立性を評価する上で、最適な電極形状及び配置の検討は重要な課題である。

【0023】

この電解装置では、臨界を防止するための坩堝寸法を厳密に担保する必要があることから、パイログラファイト製の耐食性が要求される。このため、上記のようにコールドクルーシブル式高周波誘導加熱方式を採用して坩堝材料の耐食性を向上させるとともに、装置の大型化による処理速度の向上を図るため、坩堝

材料としては製作性のよい金属材料を採用している。例えば、ニッケル基超合金の一種であるハステロイ C（商品名）が最適である。

【0024】

この実施例では、円環状空間の底部に円環状陽極 40 を設置し、円環状空間に棒状陽極 41 及び棒状陰極 42 を交互に縦方向に上方向から装入する。そして、棒状陽極 41 と棒状陰極 42 との電極対（これを「交互配置電極」と呼ぶ）と、円環状陽極 40 と棒状陰極 42 との電極対（これを「上下配置電極」と呼ぶ）を組み合わせて、一方の電極対を主電解として用い、他方の電極対を補助電解として用いる。これら円環状陽極 40、棒状陽極 41、棒状陰極 42 としては、耐食性の観点から、例えば黒鉛表面にパイログラファイトをコーティング（蒸着）したものが最適である。なお図面を分かり易くするため、図 2 では円環状陽極を、図 3 では坩堝内の冷却媒体流路を省略して描いている。

【0025】

また、内側坩堝 33 の内側には円筒状の中性子吸収体（例えば B_4C ）44 を設ける。円環状空間にはプロセスガスを供給するためのガス配管 46 が棒状電極と平行に縦方向に装入される。被処理物は、使用済核燃料を含む溶融塩であり、その溶融塩としては、例えば塩化ナトリウム（ $NaCl$ ）と塩化セシウム（ $CsCl$ ）を 1：2 のモル比で混合したものを用いる。

【0026】

同時電解工程では、上下配置電極を本電解として使用し、交互配置電極を補助電解として使用する。これにより、上下配置電極で燃料中の酸化ウランを効率的に溶融塩中に陽極溶解させるとともに、交互配置電極で陰極先端部への電流密度の集中を抑えることにより、溶融塩中に溶解した酸化ウランイオンを陰極表面全体に析出させることができる。

【0027】

MOX 回収工程（酸化ウラン回収工程並びに酸化ウラン+酸化プルトニウム回収工程）では、逆に、交互配置電極を本電解として使用し、上下配置電極を補助電解として使用する。これにより、交互配置電極で溶融塩中に溶解した酸化ウランイオン及び酸化プルトニウムイオンを均一に陰極表面上に析出させることがで

きる。また、プロセスガス等の攪拌効果により陰極表面上から電析物が脱落した場合、上下配置電極によって酸化ウランについては陽極溶解させ、酸化プルトニウムについては陽極反応によって発生する塩素ガスにより塩素化溶解させることができる。

【0028】

上記の実施例では棒状陰極と棒状陽極を交互配置しているが、1本の棒状陰極の両側に棒状陽極を配置し、それを1ユニットとして、複数ユニット配置する構成なども可能である。

【0029】

上記の実施例では棒状陰極を回転させていないが、回転機能を付加する構成も有効である。棒状陰極に回転機能を付加すると、電極表面上の電流密度分布を抑えて電析物の偏りを防止する効果が得られる。それに加えて、回転機能により溶融塩が攪拌されるため、電析物の偏りの一因とされている溶融塩中の元素濃度分布を抑える効果も期待される。

【0030】

次に、形状及び配置が異なる2組の電極対を用いて実施した電解試験の結果について説明する。試験装置の概要を図4に、試験条件を表1に、試験結果を図6に示す。

【0031】

使用した試験装置は、箱形の電解槽50の内部に、共用の円柱状陰極52と、その両側に位置する2本の円柱状陽極53を上方向から装入し、電解槽50の底部に直方体型陽極54を設置し、円柱状陰極52と直方体型陽極54との間に本電解用の電解制御部56を、円柱状陰極52と2本の円柱状陽極53との間に補助電解用の電解制御部57を、それぞれ接続した構成である。これは、円環型電解装置を模擬するものとして、円環形状に配列した交互配置電極及び上下配置電極の一部分を切り取り、操作上の観点から湾曲型を箱型に伸ばした状態を想定して簡略化したものに相当する。

【0032】

【表 1】

電解液種類	硫酸銅溶液
電解液組成	銅濃度 : 50 g/L
	硫酸濃度 : 150 g/L
電解時間	2 ~ 4 時間
陰極電流密度	300 A/m ²
陰極浸漬深さ	65 cm
陰極回転	なし
陰極－主電解用陽極間距離	11 cm
陰極－補助電解用陽極間距離	3 cm

【0033】

ここでは便宜的に電解液として硫酸銅溶液を使用した。本電解と補助電解の比率（電気量比）をパラメータとした試験を実施したところ、図5に示すように補助電解による電析物の偏り防止効果が確認できた。補助電解のない条件では、電析物は陰極下部、即ち直方体型陽極に近い部分に集中している。しかし、交互配置の円柱状陽極を設置して補助電解を追加すると、陰極下部の電析物の厚みが薄くなるとともに、陰極上部の電析の厚みが増加してくる。これは、補助電解を追加することで陰極下部における電析物の集中が緩和されるためである。この試験装置を用い、硫酸銅溶液を使用した銅電析試験では、主電解と補助電解の電気量比を3：2に設定したとき、陰極底部からの距離に対する電析物の偏りを最も抑制できる結果が得られた。

【0034】

陰極の回転による電析物の偏り防止効果の試験結果について以下に説明する。試験装置の概要を図6に、試験条件を表2に、試験結果を図7に示す。試験装置は、保護容器60内の坩堝62に円柱状陰極64と円柱状陽極66を装入し、坩堝62内の熔融塩を抵抗ヒータ68で加熱する構造である。円柱状陰極64に回転駆動装置70を付設して回転機能を付与する。円柱状陰極64と円柱状陽極66の間に電解制御部72を接続し、熔融塩の電解を行った。

【0035】

【表2】

電解液種類	熔融塩
電解液組成	基準塩 : $\text{NaCl} - 2\text{CsCl}$ 10kg
	析出物質 : AgCl 140g/L
電解時間	1時間
陰極電流密度	400A/m ²
陰極浸漬深さ	7cm
陽極浸漬深さ	5cm
陰極－陽極間距離	7cm
陰極回転	有: 60rpm ・ 無

【0036】

この試験装置では、陰極64と陽極66を並べて配置しているため、電極表面の位置により陰極と陽極間の距離が異なることから、抵抗の影響により陰極表面上の電流密度は陽極に面した側に集中し易くなる。陰極が回転していない条件では、陽極に面する側の電流密度が高くなり、電析物は陽極に面した側に集中し厚く析出する。これに対して陰極を回転させると、瞬間的には陰極表面の各部位位置と陽極間の距離は異なるものの、平均的な見かけ上では、陰極と陽極間の距離が各部位位置で同じとなる。従って、陰極表面上の電流密度は均一となるため、電析物の厚みは均一化される。図7から明らかなように、陰極の回転による電析物の偏り防止効果が確認できた。なお、図7の「陰極回転あり」では、電解操作中60rpmで回転させている。

【0037】

【発明の効果】

本発明は上記のように、形状及び配置の異なる複数種類の陽極と共用の陰極とを電解槽内に設置し、陽極の1種と陰極の組み合わせを主電解として用い、陽極の残りの1種以上と陰極の組み合わせを補助電解として用いる酸化物電解法用の電解装置であるから、商業規模の大型電極を用いた電解装置において懸念される

陰極下部への電析物の偏りを抑制できる。

【0038】

また、形状管理による臨界管理方法の導入及びコールドクルーシブル式高周波誘導加熱方式の採用により、坩堝を金属製とすることが可能となることから電解装置の大型化が可能となるとともに、バッチ方式だけでなく連続方式による電解処理も可能となるため、処理速度が大幅に向上する。また、形状管理による臨界管理方法では工程ごとに坩堝内の核物質量を確定する必要がないことから、電解装置の運転時間を短縮できる。

【0039】

更に、回転機能付きの陰極を採用すると、「並列配置電極」構造において陰極と陽極間の距離が見かけ上、均一化されるため、電析物厚みを極力均等化することが可能となる。また、「上下配置電極」においても陰極の回転により被処理物が攪拌されることから、被処理物中の濃度分布を抑える効果も期待され、無回転条件と比べると電析物の偏りを防止する効果が生じる。

【0040】

その上、陰極表面から電析物が剥離した場合、「上下配置電極」として下部に配置した陽極によって直接酸化による溶解及び陽極から発生する塩素ガスによる塩素化溶解が生じ、それらにより剥離した電析物を効率的に溶解させることができるため、堆積を防止できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係る酸化物電解法用の電解装置の概念図。

【図2】

本発明に係る酸化物電解法用の電解装置の一実施例を示す断面図。

【図3】

その電極配置状態を示す説明図。

【図4】

電極配置による電析物の偏り防止確認試験装置の概要説明図。

【図5】

それによる偏り防止確認試験結果の一例を示すグラフ。

【図 6】

陰極回転による電析物の偏り防止確認試験装置の概要説明図。

【図 7】

それによる偏り防止確認試験結果の一例を示すグラフ。

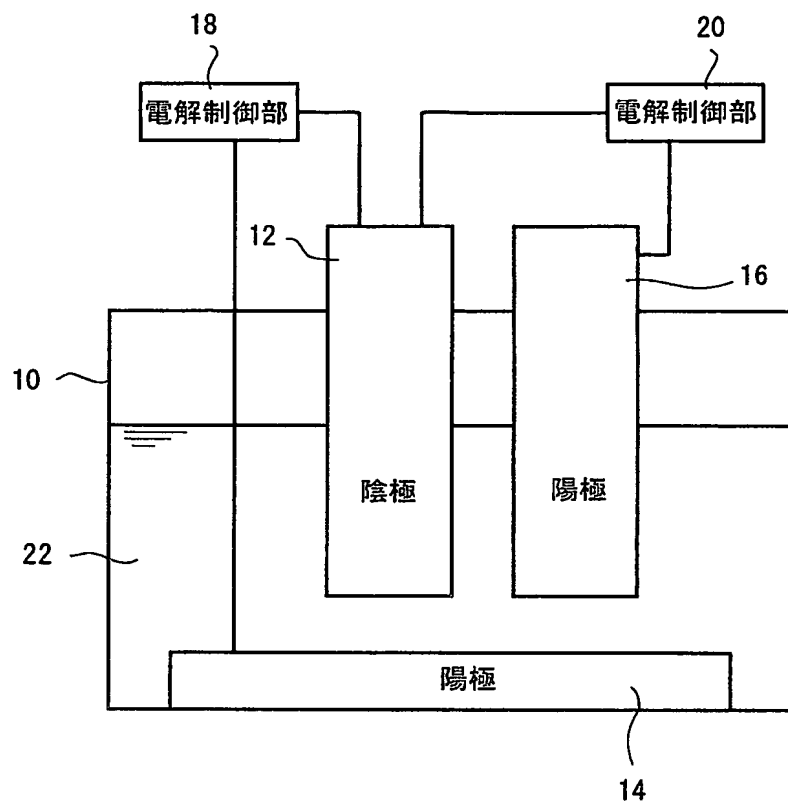
【符号の説明】

- 1 0 電解槽
- 1 2 陰極
- 1 4 第 1 の陽極
- 1 6 第 2 の陽極
- 1 8 第 1 の電解制御部
- 2 0 第 2 の電解制御部
- 2 2 被処理物

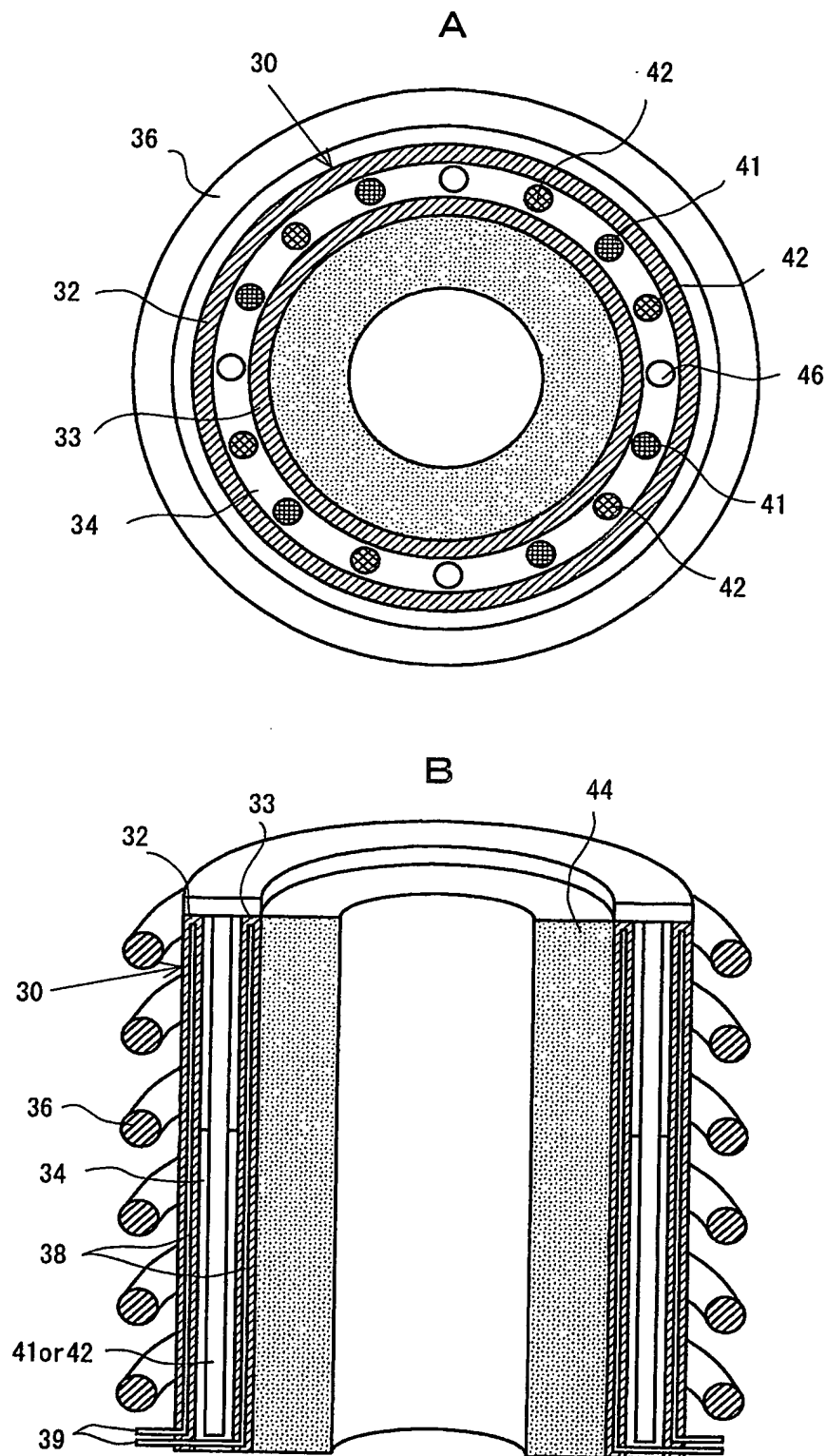
【書類名】

図面

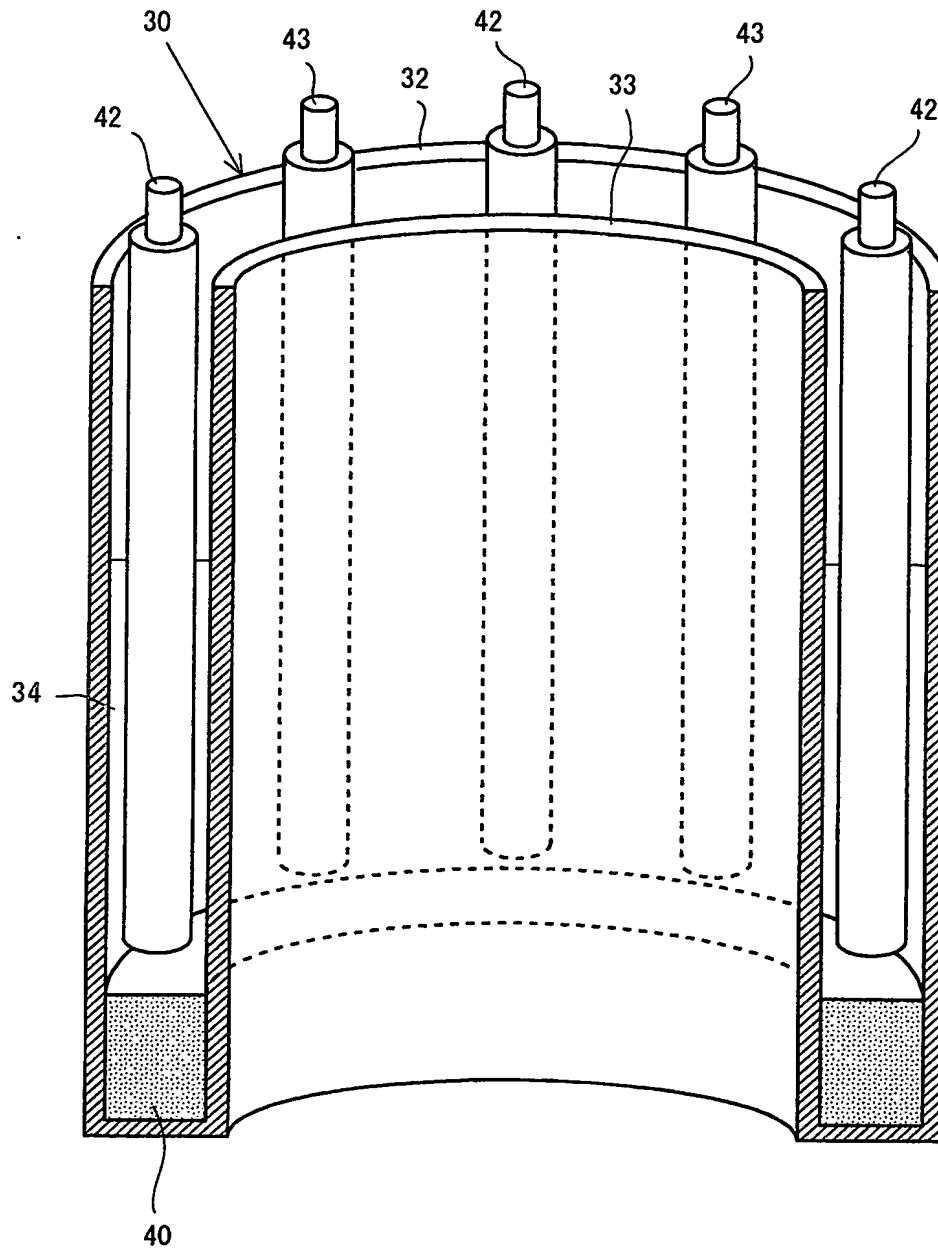
【図 1】



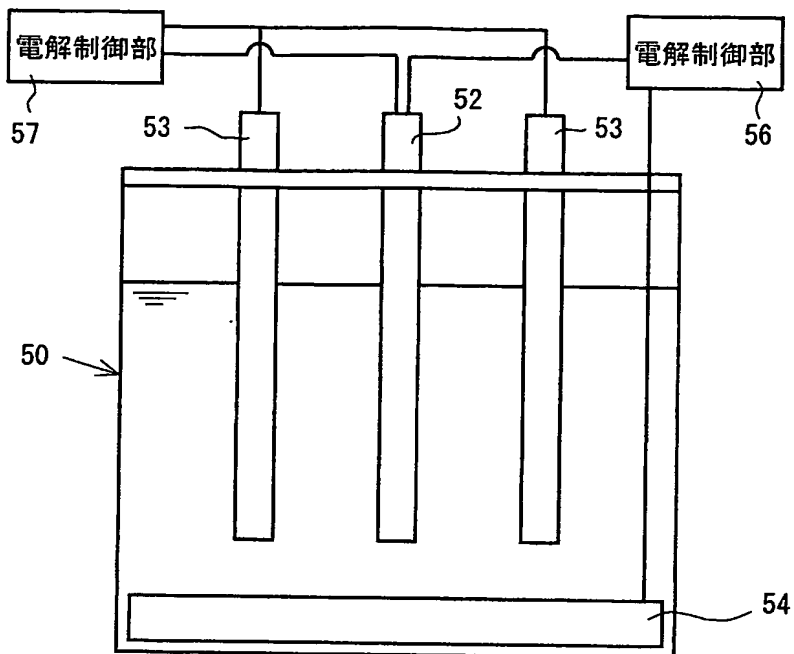
【図 2】



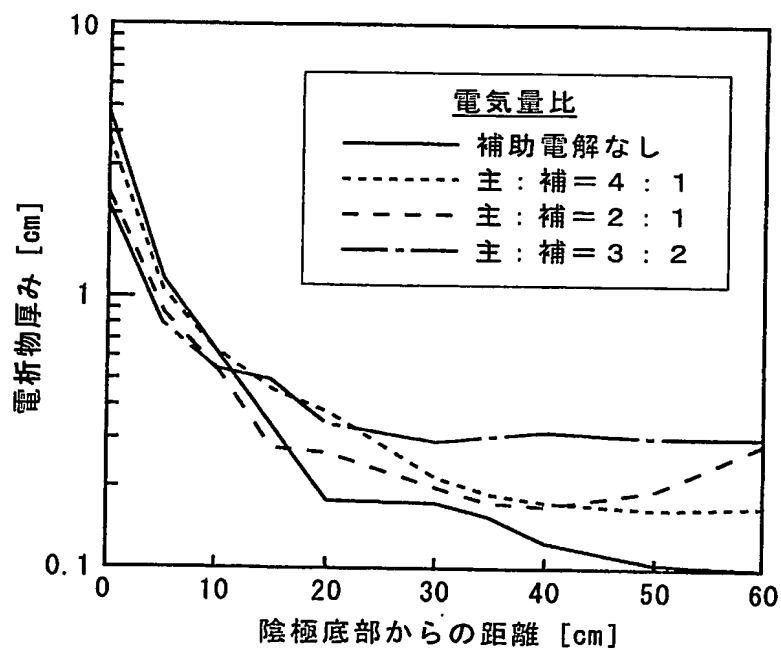
【図 3】



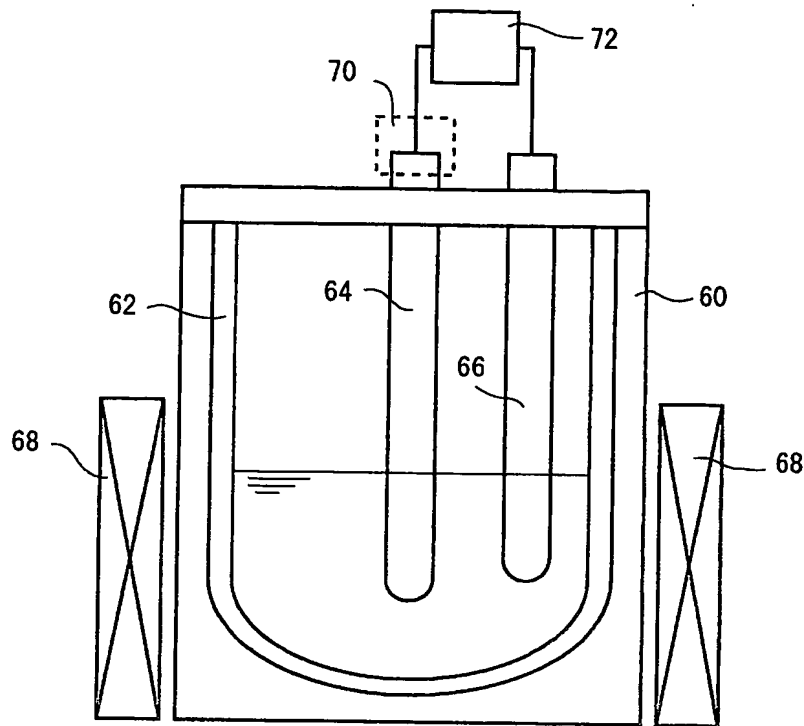
【図 4】



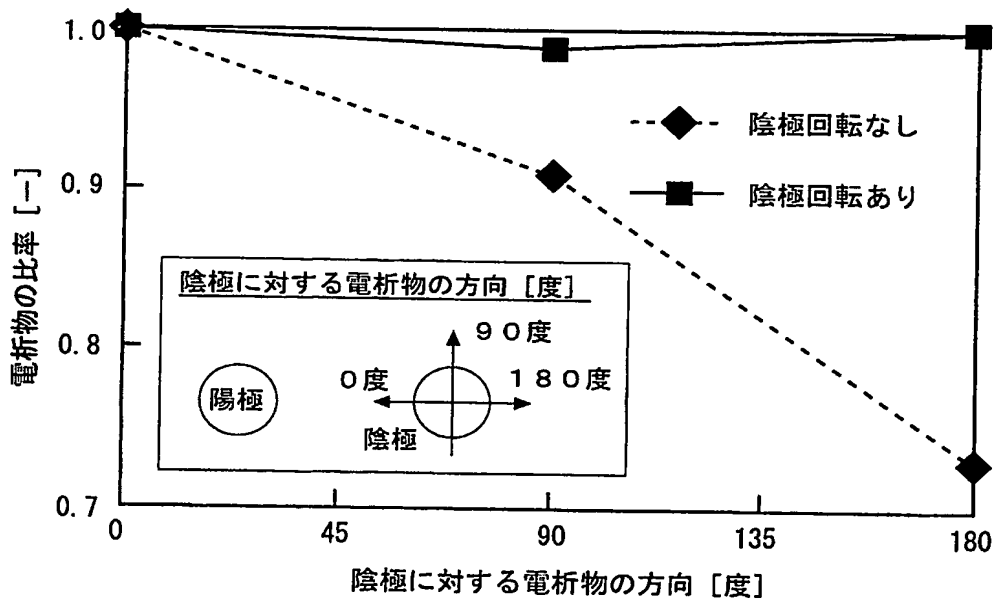
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電析物の偏りの防止を図る。また、処理速度の向上、坩堝耐久性の向上を図り、商業規模で乾式再処理法による使用済核燃料リサイクルを実施できるようにする。

【解決手段】 電解槽 1 0 の内部に、共用の陰極 1 2 と、形状及び配置の異なる 2 種類の陽極（ここでは、陰極の下方に設けた第 1 の陽極 1 4 と、陰極と並べて設けた第 2 の陽極 1 6）を設置し、陰極と第 1 の陽極との間に第 1 の電解制御部 1 8 を接続し、陰極と第 2 の陽極との間に第 2 の電解制御部 2 0 を接続する構成である。陰極及び各陽極は 1 個でもよいし複数個でもよい。そして、陰極と一方の陽極の組み合わせを主電解として用い、陰極と他方の陽極の組み合わせを補助電解として用いて、電解槽内の被処理物 2 2 の電解処理を行う。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-206262
受付番号	50301303533
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成15年 8月 7日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成15年 8月 6日

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000224754]

1. 変更年月日 1998年10月 6日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

茨城県那珂郡東海村村松4番地49

氏 名

核燃料サイクル開発機構